

VÍCESTUPŇOVÁ ABSORPCE EMISÍ FLUORU Z LEŠTĚNÍ OLOVNATÉHO SKLA

Jan BARTOŇ, Helena PAJKRTOVÁ, Pavel TOMEŠ
Crystalex, Technická divize, Nový Bor

FOURSTEPS ABSORPTION OF FLUORINE EMISSION FROM THE POLISHING OF LEAD GLASS

A balance model of the absorption of fluorine emission from the polishing of lead glass is described in this article. It was found, that in the case of the foursteps absorption of fluorine emission, the concentration of HF in the stack is about 1 miligram in the cubic meter of waste gases.

V článku je uveden bilanční model vícestupňové absorpce emisí fluoru z leštění olovnatého skla. Bylo zjištěno, že v případě čtyřstupňové absorpce emisí fluoru lze dosáhnout koncentrace v komině kolem 1 mg HF v m³.

Úvod

Chemické leštění skla kyselinou fluorovodíkovou je stále dominujícím způsobem leštění broušeného olovnatého skla i přes občasné zprávy [1] o netradičních metodách leštění olovnatého skla. Exhalacemi fluoru z leštění olovnatého skla se u nás zabývali autoři publikací [2,3]. V Crystalexu byl v lednu 1993 uveden do zkušebního provozu čtyřstupňový absorber emisí fluoru z leštění olovnatého skla na leštícím zařízení typu Achthal. Tento článek uvádí první praktické zkušenosti s touto novou absorpční technologií.

Teoretická část

Existence kyseliny hexafluorovodíkové v leštící lázni při leštění olovnatého křišťálu s obsahem 24 % hmot. PbO byla prokázána v práci [4]. Analytický postup při rozboru leštící lázně je předmětem práce [5]. Z této práce vyplývá, že intenzivní rozklad kyseliny hexafluorokřemičité začíná až při teplotách nad 50 °C a koncentraci kyseliny sírové nad 60 % hmot. Produktem rozkladu jsou plynné částice HF a SiF₄.

Bilanční model vícestupňového absorberu

Na obr.1 je uvedeno zjednodušené technologické schéma čtyřstupňové absorpce emisí HF a SiF₄. Vzdušina z leštícího zařízení LZ je vedena třemi věžovými absorberů A. Po průchodu těmito absorberů se směsí se vzdušinou nasávanou z pracovního prostředí a vede se pěnovým absorberem PA. Odtud proudí

vzdušina do kominy K. Absorpční kapalina je voda protékající protiproudě z nádrže Z₄ až do Z₁ a z této nádrže odchází koncentrovaná kyselina hexafluorokřemičítá. Systém na obr.1 je bilančně popsán následujícími vztahy (1) až (6):

$$M_V = (-0,0015187 + 0,0009815 t_V) \cdot (1 - \Omega) \quad (1)$$

$$V_1 c_{F1} + V_3 c_{F2} = M_{AK} X_{AK} 0,791 + c_{F5} (V_1 + V_3 + (V_1 + V_3) M_V R) \cdot (273 + t_V) / (18 \rho) \quad (2)$$

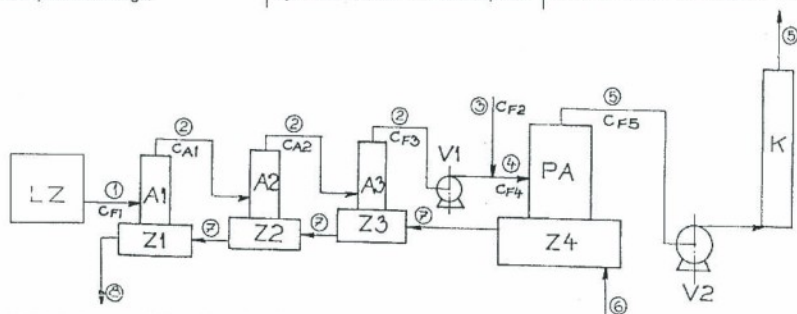
$$M_{AV} = M_{AK} (1 - X_{AK}) + V_3 M_V \quad (3)$$

$$c_{F3} = (1 - \beta_1) (1 - \beta_2) (1 - \beta_3) c_{F1} \quad (4)$$

$$c_{F4} = (V_1 c_{F3} + V_3 c_{F2}) / (V_1 + V_3) \quad (5)$$

$$c_{F5} = (1 - \beta_4) c_{F4} \quad (6)$$

Vztah (1) vypočítává množství vody, které se odpaří do nasycení 1 m³



Obr.1 - Schéma vícestupňové absorpční linky

LZ - leštící zařízení, A - věžový absorber, PA - pěnový absorber, V - ventilátor, Z - nádrže na absorpční medium, K - komin
1 - vzdušina z leštícího zařízení, 2 - vzdušina z věžových absorberů, 3 - vzdušina z prostoru leštícího, 4 - vzdušina do pěnového absorberu, 5 - vzdušina do kominy, 6 - nástřík čerstvé vody do absorpce, 7 - absorpční medium, 8 - absorpční kyselina

vzdušiny (M_1), Ω je relativní vlhkost vzduchu, t_1 je teplota vzdušiny v intervalu 10 až 28 °C. Vztah (2) je celkovou jednosložkovou bilancí fluoru v systému na obr.1 (R je universální plynová konstanta a p tlak vzdušiny). Vztah (3) je bilancí vody v systému včetně odparu vody do vzdušiny. Ve vztazích (4) a (6) je zavedena účinnost absorpce podle vztahu (7):

$$\beta = 1 - (c_0 / c_1) \quad (7)$$

kde je c_1 - koncentrace fluoru ve vzdušině na vstupu
 c_0 - koncentrace na výstupu z absorberu.

Vztah (5) popisuje smísení vzdušiny před pěnovým absorberem.

Experimentální část

Provozní měření v absorpční lince

Stávající technické vybavení absorpční linky neumožňuje automatické doplňování absorpční kapaliny

Tab.I - Průměrná koncentrace fluoru ve vzdušině, účinnost absorberů β a rozptěti koncentrace fluoru R_c v absorpční kapalině absorberů

Symbol	Koncentrace ¹ [kg.m ⁻³].10 ³	Absorbér	β [1]	R_c [kg.m ⁻³]
c_{F1}	927 (6)			
c_{A1}	113 (11)	A_1	0,88	0 - 150
c_{A2}	5,6 (9)	A_2	0,95	0 - 50
c_{F3}	2,8 (8)	A_3	0,50	0 - 8
c_{F4}	29 (2)			
c_{F5}	1,3 (19)	PA	0,95	0 - 3

¹ V závorce uveden počet měření, z nichž byl vypočten průměr

v systému. Během provozního měření bylo proto postupováno tak, že se do všech nádrží absorberů napustila čistá voda, v nádržích Z_1 až Z_3 se diskontinuálně protiproudem doplňovala voda po 16 hodinách provozu přes nádrž Z_3 tak, aby absorpční kapalina byla na úrovni přepadu. Absorpční kyselina hexafluorokřemičitá se během měření neodpouštěla a koncentrace fluoru v kapalině fázi nádrže Z_1 postupně dosáhla až 150 kg.m⁻³. Nádrž Z_4 se během měření nedoplňovala. Z absorpční kapaliny všech absorberů byly v hodinových nebo dvouhodinových intervalech odebrány vzorky pro stanovení obsahu fluoru a z potrubí před a za absorberů byla odebrána vzdušina pro stanovení koncentrace fluoru ve vzdušině.

Analytická část

A Stanovení koncentrace fluoru ve vzdušině

Vzdušina byla prosávána absorpčními baňkami s roztokem NaOH. Koncentrace fluoru v absorpční kapalině byla stanovena iontově selektivní elektrodou a přepočtena na 1 m³ vzdušiny.

B Stanovení HF a H₂SIF₆ v absorpční kapalině

Stanovení bylo provedeno podle práce [7]. Výsledky stanovení jsou udávány buď jako celková koncentrace fluoru nebo je tato koncentrace přepočtena na koncentraci H₂SIF₆.

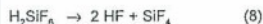
C Stanovení poměru HF a SIF₄ ve vzdušině

Vzdušina byla odebrána podobně jako v případě stanovení celkové koncentrace fluoru, avšak místo do roztoku NaOH byly plynné složky HF a SIF₄ ve vzdušiny adsorbovány na kopolymer nasycený mravenčanem sodným. Adsorbované plyny byly vytypy ctronanovým elučním roztokem a suma fluoridů byla stanovena ionto-

absorbérů a účinnosti absorberů. V závorce za naměřenými koncentracemi je uveden počet měření, z nichž byl vypočten průměr. Účinnost β je vypočtena z průměrných koncentrací fluoru ve vzdušině. Z tab.I vyplývá, že účinnost absorberů vypočtená z průměrných hodnot koncentrací fluoru ve vzdušině je blízká 0,9 mimo absorber A_3 . Vzhledem k tomu, že absorber A_1 až A_3 byly nultou sérií těchto typů absorberů, může být nízká účinnost absorberu A_3 způsobena nevhodným typem výplně nebo jinou technickou příčinou. Bylo zjištěno, že účinnost absorberů prakticky nezávisí v daném koncentračním rozpětí R_c v absorpční kapalině na koncentraci fluoru v kapalině fázi.

Stanovení poměru HF a SIF₄ ve vzdušině z lešticího zařízení

Jak již bylo uvedeno v teoretické části, z lešticí lázně se odpařuje jednak HF, která se do lázně přidává tak, aby byla udržena její konstantní koncentrace, a jednak dochází k rozkladu H₂SIF₆ na HF a SIF₄, přičemž obě složky rozkladu mohou tékat z lešticí lázně. Byly proto provedeny dva odběry vzdušiny za lešticím zařízením tak, že odebraná vzdušina byla analyzována postupem uvedeným v experimentální části C. V tab.II jsou uvedeny výsledky analýzy. Koncentrace c'_{HF} vyjadřuje množství HF odpovídající stochiometrii rozkladu H₂SIF₆ dle schématu:



Koncentrace c'_{HF} odpovídá rozdílu $c_{HF} - c_{HF}$ a značí nadbytek HF vůči stochiometrickému poměru mezi HF a SIF₄ pro výrobu H₂SIF₆. Nalezené hodnoty koncentrace HF a SIF₄ vysvětlují, proč jsou v absorpční kapalině nalezeny HF i H₂SIF₆, a to v důsledku nadbytku HF.

Bilanční výpočet průtoků vzdušiny absorberů

Pro systém absorberů podle obr.1 lze formulovat bilanční vztahy (9), (10) a (11) pro výpočet průtoků vzdušiny absorberů A_1 , A_2 a A_3 a pěnovým absorberem PA:

$$V_1 (c_{F1} - c_{F3}) = V_A \delta c_{FK} \quad (9)$$

vě selektivní elektrodou. Po oxyseání roztoku zředěnou HCl byl obsah SiO₂ stanoven fotometricky. Z nalezených koncentrací fluoru a křemiku byly vypočteny koncentrace SIF₄ a HF ve vzdušině.

Výsledky a diskuse

Koncentrace fluoru ve vzdušinách absorpčního systému

V tab.I jsou shrnuty výsledky měření koncentrace fluoru ve vzdušině

Tab.II - Koncentrace HF (c_{HF}) a SIF₄ (c'_{HF}) ve vzdušině za lešticím zařízením

Měření	Koncentrace [mg.m ⁻³]			
	c_{HF}	c_{SIF4}	c'_{HF}	c_{HF}
1	302	254	97,6	204,4
2	589	294	113	476

$$c_{SIF4} = c_{HF} - c'_{HF}$$

$$V_2 (C_{F4} - C_{F3}) = V_{PA} \delta C'_{FK} \quad (10)$$

$$V_3 = V_2 - V_1 \quad (11)$$

kte je δC_{FK} - přírůstek koncentrace fluoru v absorpční kapalině absorberů A_1, A_2, A_3
 V_A - objem absorpční kapaliny v absorberu A
 $\delta C'_{FK}$ - přírůstek koncentrace fluoru v absorpční kapalině absorberu PA
 V_{PA} - objem absorpční kapaliny v absorberu PA.

ních a výstupních veličin bilančního modelu a hodnoty vstupních a výstupních veličin získaných bilančním modelem. Ve sloupci Přesnost (tab.III) lze pozorovat vliv přesnosti vstupních veličin na přesnost výstupních veličin modelu. Jestliže účinnosti stanovíme s přesností 1 % rel., přesnost vypočtených hodnot koncentrace fluoru v komině lze očekávat kolem 21 % rel.

Obecný emisní limit pro koncentraci fluoru ve vzdušnině vypouštěné do atmosféry je podle opatření FVZP, částka 84/92 Sb., pro plynnou formu 10 mg HF v m³. V tab.IV je

uvedena závislost koncentrace fluoru ve vzdušnině vypouštěné do kominy na koncentraci fluoru ve vzdušnině nasávané z leštičicového zařízení (s účinností absorberů podle tab.III). Podle výsledků uvedených v tab.IV by absorpční systém byl schopen bez výraznějšího vzrůstu koncentrace HF v emisích z kominy vyčistit i desetinásobně vyšší koncentrace fluoru ve vzdušnině z leštičicového zařízení.

V tab.V jsou uvedeny výsledky výpočtu koncentrace c_{F3} v absorpčním systému v závislosti na účinnosti absorberů. V případě č.1 je vzdušina z leštičicového zařízení vedena systémem tří absorberů podle obr.1, v případě č. 2 je vzdušina z leštičicového zařízení vedena systémem dvou absorberů A_1 a A_2 , v případě č. 3 je v činnosti pouze absorber A_1 s PA na obr.1 a v případě č. 4 je vzdušina absorbována pouze v pěnovém absorberu PA. Z tab.V plyne, že při vyřazení třístupňové absorpce vzdušiny z leštičicového zařízení a ponechání pouze absorpce v pěnovém absorberu vzroste koncentrace fluoru ve vzdušnině odcházející z leštičiny na hodnotu 28,5 mg.m⁻³.

Tab. III - Vstupní (x) a výstupní (y) veličiny bilančního modelu

Veličina	Hodnota	Typ veličiny	Přesnost [% rel.]
t_v	15 °C	x	1
Ω	0,8	x	1
V_1	2 575 m ³ .h ⁻¹	x	1
V_3	6 450 m ³ .h ⁻¹	x	1
c_{F1}	927.10 ⁻⁶ kg.m ⁻³	x	1
c_{F2}	40.10 ⁻⁶ kg.m ⁻³	x	1
M_{AK}	20 kg.h ⁻¹	x	1
β_1	0,88	x	1
β_2	0,95	x	1
β_3	0,5	x	1
β_4	0,95	x	1
M_v	2,64.10 ⁻³ kg.m ⁻³	y	4,2
M_{AV}	33,7 kg.h ⁻¹	y	2,5
x_{AK}	0,166	y	1,6
c_{F3}	2,8.10 ⁻⁶ kg.m ⁻³	y	20,4
c_{F4}	29,4.10 ⁻⁶ kg.m ⁻³	y	1,2
c_{F5}	1,3.10 ⁻⁶ kg.m ⁻³	y	21,3

Řešením soustavy rovnic (9) - (11) bylo nalezeno pro $V_A = 0,35$ m³, $V_{PA} = 2,5$ m³, $\delta C_{FK} = 6,8$ kg.h⁻¹.m⁻³, $\delta C'_{FK} = 0,1$ kg. h⁻¹.m⁻³ a pro hodnotu koncentrací fluoru ve vzdušnině z tab.I:

$$V_1 = 2 575 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

$$V_2 = 9 025 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

$$V_3 = 6 450 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

Z celkového množství vzdušiny procházející absorberem PA je asi 75 % nasááno z prostoru leštičiny a 25 % prochází vícestupňovou absorpcí.

Modelové výpočty

Soustava rovnic (1) až (6) byla řešena programem KOMAT [8,9], který kromě řešení soustavy rovnic vypočítá rovněž přesnost vypočtených veličin z hodnot přesnosti vstupních veličin. Tab.III uvádí přehled vstup-

Tab.IV - Vliv koncentrace c_{F1} na koncentraci c_{F3} v absorpčním systému a produkce absorpční kyseliny M_{AK} o koncentraci 30 % hmot. H₂SiF₆

Koncentrace z leštičicového zařízení c_{F1} [kg.m ⁻³] 10 ⁶	Koncentrace v komině c_{F3} [kg.m ⁻³] 10 ⁶	Produkce absorpční kyseliny M_{AK} [kg.h ⁻¹]
927	1,32	10,6
2 000	1,36	22,6
5 000	1,43	55,3
10 000	1,67	109,3
50 000	3,2	543,3
100 000	5,14	1 086,0

Tab.V - Vliv účinnosti absorberů na koncentraci fluoru ve vzdušnině odcházející do atmosféry c_{F3} pro $c_{F1} = 927.10^{-6}$ kg.m⁻³

č.	Koncentrace v komině c_{F3} [kg.m ⁻³] 10 ⁶	Účinnost absorpčního stupně			
		β_1	β_2	β_3	β_4
1	2,88	0,9	0,9	0,9	0,9
2	3,12	0,9	0,9	0	0,9
3	5,45	0,9	0	0	0,9
4	28,52	0	0	0	0,9

$$V_2 (C_{F4} - C_{F3}) = V_{PA} \delta C_{FK} \quad (10)$$

$$V_3 = V_2 - V_1 \quad (11)$$

kte je δC_{FK} - přírůstek koncentrace fluoru v absorpční kapalině absorberů A_1, A_2, A_3
 V_A - objem absorpční kapaliny v absorberu A
 δC_{FK} - přírůstek koncentrace fluoru v absorpční kapalině absorberu PA
 V_{PA} - objem absorpční kapaliny v absorberu PA.

ních a výstupních veličin bilančního modelu a hodnoty vstupních a výstupních veličin získaných bilančním modelem. Ve sloupci Přesnost (tab.III) lze pozorovat vliv přesnosti vstupních veličin na přesnost výstupních veličin modelu. Jestliže účinnosti stanovíme s přesností 1 % rel., přesnost vypočtených hodnot koncentrace fluoru v komině lze očekávat kolem 21 % rel.

Obecný emisní limit pro koncentraci fluoru ve vzdušnině vypouštěné do atmosféry je podle opatření FVZP, částka 84/92 Sb., pro plynnou formu 10 mg HF v m³. V tab.IV je

vedena závislost koncentrace fluoru ve vzdušnině vypouštěné do kominy na koncentraci fluoru ve vzdušnině nasávané z leštičicového zařízení (s účinností absorberů podle tab.IV). Podle výsledků uvedených v tab.IV by absorpčním systémem byl schopen bez výraznějšího vzrůstu koncentrace HF v emisích z kominy vyčistit i desetinásobně vyšší koncentrace fluoru ve vzdušnině z leštičicového zařízení.

V tab.V jsou uvedeny výsledky výpočtu koncentrace c_{F3} v absorpčním systému v závislosti na účinnosti absorberů. V případě č.1 je vzdušina z leštičicového zařízení vedena systémem tří absorberů podle obr.1, v případě č. 2 je vzdušina z leštičicového zařízení vedena systémem dvou absorberů A_1 a A_2 , v případě č. 3 je v činnosti pouze absorber A_1 s PA na obr.1 a v případě č. 4 je vzdušina absorbována pouze v pěnovém absorberu PA. Z tab.V plyne, že při vyřazení třístupňové absorpce vzdušiny z leštičicového zařízení a ponechání pouze absorpce v pěnovém absorberu vzroste koncentrace fluoru ve vzdušnině odcházející z leštičiny na hodnotu 28,5 mg.m⁻³.

Závěr

V práci je uveden bilanční model čtyřstupňové absorpce emisí fluoru z leštičicového zařízení. Model byl využit pro výpočet vlivu koncentrace fluoru ve vzdušnině z leštičicového zařízení na koncentraci fluoru ve vzdušnině vypouštěné do atmosféry. Vcestupňová absorpce emisí z leštění olivnatého skla je účinným technologickým

Tab. III - Vstupní (x) a výstupní (y) veličiny bilančního modelu

Veličina	Hodnota	Typ veličiny	Přesnost [% rel.]
t_v	15 °C	x	1
Ω	0,8	x	1
V_1	2 575 m ³ .h ⁻¹	x	1
V_3	6 450 m ³ .h ⁻¹	x	1
c_{F1}	927.10 ⁻⁶ kg.m ⁻³	x	1
c_{F2}	40.10 ⁻⁶ kg.m ⁻³	x	1
M_{AK}	20 kg.h ⁻¹	x	1
β_1	0,88	x	1
β_2	0,95	x	1
β_3	0,5	x	1
β_4	0,95	x	1
M_v	2,64.10 ⁻³ kg.m ⁻³	y	4,2
M_{AV}	33,7 kg.h ⁻¹	y	2,5
x_{AK}	0,166	y	1,6
c_{F3}	2,8.10 ⁻⁶ kg.m ⁻³	y	20,4
c_{F4}	29,4.10 ⁻⁶ kg.m ⁻³	y	1,2
c_{F5}	1,3.10 ⁻⁶ kg.m ⁻³	y	21,3

Řešením soustavy rovnic (9) - (11) bylo nalezeno pro $V_A = 0,35$ m³, $V_{PA} = 2,5$ m³, $\delta C_{FK} = 6,8$ kg.h⁻¹.m⁻³, $\delta C_{FK} = 0,1$ kg. h⁻¹.m⁻³ a pro hodnotu koncentrací fluoru ve vzdušnině z tab.I:

$$V_1 = 2 575 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

$$V_2 = 9 025 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

$$V_3 = 6 450 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

Z celkového množství vzdušiny procházející absorberem PA je asi 75 % nasááno z prostoru leštičiny a 25 % prochází vcestupňovou absorpcí.

Modelové výpočty

Soustava rovnic (1) až (6) byla řešena programem KOMAT [8,9], který kromě řešení soustavy rovnic vypočítá rovněž přesnost vypočtených veličin z hodnot přesnosti vstupních veličin. Tab.III uvádí přehled vstup-

Tab.IV - Vliv koncentrace c_{F1} na koncentraci c_{F3} v absorpčním systému a produkce absorpční kyseliny M_{AK} o koncentraci 30 % hmot. H₂SiF₆

Koncentrace z leštičicového zařízení c_{F1} [kg.m ⁻³] 10 ⁶	Koncentrace v komině c_{F3} [kg.m ⁻³] 10 ⁶	Produkce absorpční kyseliny M_{AK} [kg.h ⁻¹]
927	1,32	10,6
2 000	1,36	22,6
5 000	1,43	55,3
10 000	1,67	109,3
50 000	3,21	543,3
100 000	5,14	1 086,0

Tab.V - Vliv účinnosti absorberů na koncentraci fluoru ve vzdušnině odcházející do atmosféry c_{F3} pro $c_{F1} = 927.10^{-6}$ kg.m⁻³

č.	Koncentrace v komině c_{F3} [kg.m ⁻³] 10 ⁶	Účinnost absorpčního stupně			
		β_1	β_2	β_3	β_4
1	2,88	0,9	0,9	0,9	0,9
2	3,12	0,9	0,9	0	0,9
3	5,45	0,9	0	0	0,9
4	28,52	0	0	0	0,9